



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11185551 A**(43) Date of publication of application: **09.07.99**

(51) Int. Cl.

H01B 13/00
H01B 12/04
(21) Application number: **09349792**(22) Date of filing: **18.12.97**(71) Applicant: **FUJIKURA LTD**
 (72) Inventor:
KUME ATSUSHI
FUTAKI NAOHIRO
SADAKATA NOBUYUKI
SAITO TAKASHI

 (54) **MANUFACTURE OF OXIDE
 SUPERCONDUCTING WIRE MATERIAL**

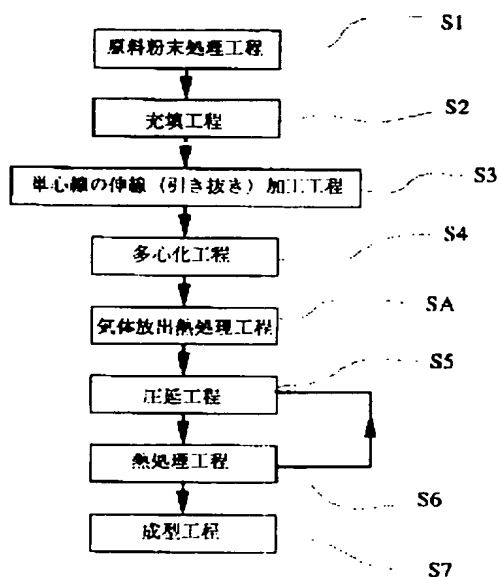
with the repetition of the rolling processing and heat treatment (S5, S6).

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the deformation including bulge arising in heat treatment, the breakage of an oxide superconducting wire material in the longitudinal direction and the degradation of the superconducting property.

SOLUTION: In a multicore process, plural oxide superconductors which are formed by filling mixed raw material powder in a sheathing material pipe for elongation are gathered in a covering material pipe and then elongated (S3) to form an oxide superconducting element wire material (S4). In a gas discharge and heat treatment process, heat treatment is given to the oxide superconducting element wire material to discharge gas generated from a compaction of raw material powder for the oxide superconductor (SA). In a rolling processing and heat treatment repeating process, the oxide superconducting element wire material is molded into a tape-shaped oxide superconducting element wire material by rolling processing, and heat treatment is given to the oxide superconducting element wire material to form a preset size of oxide superconducting wire material



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-185551

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月 9 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01B 13/00	565		H01B 13/00	565 D
12/04	ZAA		12/04	ZAA

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-349792

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 12月 18 日

(71) 出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 久米 篤

東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会
社フジクラ内

(72) 発明者 二木 直洋

東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会
社フジクラ内

(72) 発明者 定方 伸行

東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会
社フジクラ内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外 3 名)

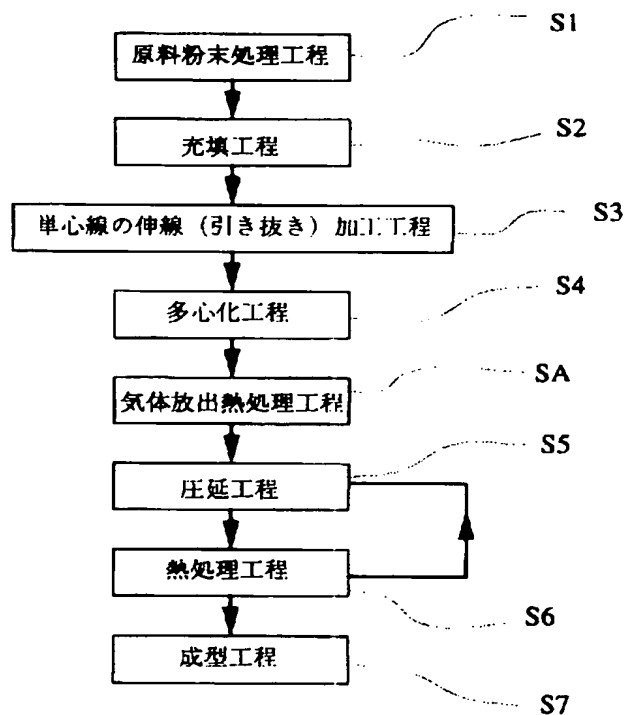
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導線材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熱処理の際に生じる膨らみ等の変形と、酸化物超電導線材の長さ方向の断線の発生を防止し、超電導特性の低下を防止すること。

【解決手段】 混合された原料粉末を、シース材のパイプの内部に充填後に伸線加工して形成した酸化物超電導導体を、被覆材のパイプの内部に複数集合させた後、伸線加工して酸化物超電導素線材を形成する多心化工程と、酸化物超電導素線材に対して熱処理を行い、酸化物超電導体の原料粉末の圧密体から発生する気体を放出させるための気体放出熱処理工程と、酸化物超電導素線材を圧延加工によりテープ状の酸化物超電導素線材に成形し、酸化物超電導素線材に対して熱処理を行い、この圧延加工および熱処理を複数回繰り返して所定寸法の酸化物超電導線材を形成する圧延熱処理反復工程とを有する酸化物超電導線材の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 超電導コアをシースの内部に配した超電導導体が複数配された酸化物超電導線材の製造方法であって、

酸化物超電導物質の原料粉末を混合する原料粉末処理工程と、

混合された原料粉末を、シース材のパイプの内部に充填し、シース材複合体を形成する充填工程と、

形成したシース材複合体を、所定の線径にまで伸線加工して酸化物超電導素導体を形成する単心線の伸線加工工程と、

形成した酸化物超電導素導体を被覆材のパイプの内部に複数集合させて挿入した後、所定の線径にまで伸線加工して酸化物超電導素線材を形成する多心化工程と、

該酸化物超電導素線材に対して熱処理を行い、酸化物超電導物質の原料粉末の圧密体から発生する気体を放出させるための気体放出熱処理工程と、

前記酸化物超電導素線材を圧延加工によりテープ状の酸化物超電導素線材に成形するとともに該酸化物超電導素線材に対して熱処理を行い、この圧延加工および熱処理を複数回繰り返して所定寸法の酸化物超電導線材を形成する圧延熱処理反復工程とを有することを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 2】 前記気体放出熱処理工程が、多心化工程と圧延熱処理反復工程との間に行われることを特徴とする請求項 1 記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 3】 気体放出熱処理工程における処理条件のうち、温度条件が、圧延熱処理反復工程における温度条件より低く設定されることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物超電導線材の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、酸化物超電導線材に利用される酸化物超電導物質としては、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ 、(Bi 系 2212 相)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、(Bi 系 2223 相)、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、等の組成を持つものが利用されている。そのうち、Bi 系、特に、Bi 系 2223 相酸化物超電導物質が、高い臨界温度を有し安定な物質として酸化物超電導線材に適用されている。

【0003】酸化物超電導線材は、例えば、酸化物超電導物質からなる超電導コアが Ag 等のシース材からなるシースの内部に配された超電導導体を複数配するものとされ、例えば、テープ状に形成される。

【0004】以下、このような酸化物超電導線材の製造方法を、図 7 に基づいて説明する。

〔原料粉末処理工程：S1〕酸化物超電導物質の原料粉

末、例えば Bi_2O_3 などの Bi の化合物粉末、 PbO などの Pb の化合物粉末、 SrCO_3 などの Sr の化合物粉末、 CaCO_3 などの Ca の化合物粉末、 CuO かなるものを混合する。

〔充填工程：S2〕原料粉末処理工程において混合した粉末を、Ag 等のシース材のパイプ内部に充填し、シース材複合体 (Ag シース複合体) を形成する。

〔単心線の伸線 (引き抜き) 加工工程：S3〕充填工程において形成した Ag シース複合体を、所定の線径にまで伸線加工し、酸化物超電導素導体 (単心線) を形成する。

〔多心化工程：S4〕単心線の伸線加工において形成した単心線を複数 Ag 等の被覆材パイプの内部に集合して挿入した後、伸線加工して酸化物超電導素線材 (多心線) を形成する。

〔圧延工程：S5〕上記酸化物超電導素線材 (多心線) をロール圧延によりテープ状の酸化物超電導素線材 (テープ材) に成形する。

〔熱処理工程：S6〕テープ状の酸化物超電導素線材 (テープ材) に対して熱処理を行う。その後、圧延工程 S5 の圧延処理 (またはプレス処理) と熱処理工程 S6 の熱処理とを複数回繰り返して所定寸法の酸化物超電導線材を形成する。

〔成形工程：S7〕必要に応じ、コイル状その他の所定形状に成形する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のような製造方法であると、熱処理工程において熱処理を行った際に酸化物超電導物質を生成するための原料粉末の圧密体からガスが発生し、テープ材に部分的に膨らみを生じる場合がある。該膨らみの生じる部分はテープ材における長さの 5%~10% 程度に達し、この場合には、結晶粒の配向性や臨界電流密度等の超電導特性の悪化、および酸化物超電導線材における強度の低下等をもたらす可能性があり、また、超電導導体に断線が生じる原因となる場合があった。

【0006】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、以下の目的を達成しようとするものである。

①超電導特性の低下を防止すること。

②熱処理の際に生じる膨らみ等の変形を防止すること。

③酸化物超電導線材の長さ方向の断線の発生を防止すること。

【0007】

【課題を解決するための手段】超電導コアをシースの内部に配した超電導導体が複数配された酸化物超電導線材の製造方法であって、酸化物超電導物質の原料粉末を混合する原料粉末処理工程と、混合された原料粉末をシース材のパイプの内部に充填し、シース材複合体を形成する充填工程と、形成したシース材複合体を、所定の線径にまで伸線加工して酸化物超電導素導体 (単心線) を形

成する単心線の伸線（引き抜き）加工工程と、形成した酸化物超電導素導体を被覆材のパイプの内部に複数集合させて挿入した後、所定の線径にまで伸線加工して酸化物超電導素線材（多心線）を形成する多心化工程と、該酸化物超電導素線材に対して熱処理を行って、酸化物超電導物質の原料粉末の圧密体から発生する気体を放出させるための気体放出熱処理工程と、前記酸化物超電導素線材を圧延加工によりテープ状の酸化物超電導素線材

（テープ材）に成形し、該酸化物超電導素線材に対して熱処理を行い、この圧延加工および熱処理を複数回繰り返して所定寸法の酸化物超電導素線材を形成する圧延熱処理反復工程と、コイル状等の所定形状に成形する成形工程とを有ものとされる。前記気体放出熱処理工程が、多心化工程と圧延熱処理反復工程との間に行われる。気体放出熱処理工程における処理条件のうち、温度条件が、圧延熱処理反復工程における温度条件より低く設定され、かつ、処理時間が、圧延熱処理反復工程における処理時間の半分程度に設定されることが好ましい。より好ましくは、温度条件が、 $780^{\circ}\text{C}\sim 820^{\circ}\text{C}$ の範囲とされて、 $820^{\circ}\text{C}\sim 850^{\circ}\text{C}$ の範囲とされる圧延熱処理反復工程における温度条件より低く設定される。また、気体放出熱処理工程の処理時間が1時間～50時間の範囲とされて、10時間～200時間の範囲とされる圧延熱処理反復工程における処理時間の半分程度以下に設定される。超電導素導体のコアが $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ 、（Bi系2212相）、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、（Bi系2223相）、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、などで示される組成を持つものとされ、特に、Bi系2223相のBi系酸化物超電導材料が選択されることが好ましい。シース材と被覆材とが同一材料とされ、かつ、Ag、Pt、Au等の貴金属とされることが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る酸化物超電導素線材の製造方法の一実施形態を、図面に基づいて説明する。図2ないし図6において、符号1は酸化物超電導素線材、2は超電導コア、3はシース、4は超電導素導体、4'…は超電導素導体である。

【0009】酸化物超電導素線材1は、例えば、図2

（a）および図2（b）に示すように、酸化物超電導物質からなる超電導コア2がシース3の内部に配された超電導素導体4を複数配するものとされ、例えば、テープ状に形成される。超電導コア2は、例えばBi系2223相のBi系酸化物超電導材料とされ、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ で示される組成を持つものとされる。シース3が、Ag、Pt、Au等の貴金属のシース材からなるものとされる。

【0010】以下、このような酸化物超電導素線材1の製造方法を、図1に基づいて説明する。

〔原料粉末処理工程：S1〕酸化物超電導物質の原料粉

末、例えば Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO 、からなるものを、Bi:Pb:Sr:Ca:Cuの混合比が1:0.4:2.0:2.2:3.0となるように混合し $750^{\circ}\text{C}\sim 820^{\circ}\text{C}$ 程度の温度条件においておこなう熱処理（仮焼き）と該仮焼きした後における粉碎とを複数回繰り返す。個々で、混同する原料粉末は、上記の他にBi、Pb、Ca、Cuの各元素の酸化物、炭酸塩のいずれでもよい。

〔充填工程：S2〕原料粉末処理工程において粉碎した粉末を、CIP（冷間静水圧プレス）成形等により例えば円筒状とし、Ag等のシース材のパイプ内部に充填して例えばAg等のシース材により封入し、シース材複合体（Agシース複合体）を形成する。

〔単心線の伸線（引き抜き）加工工程：S3〕充填工程において形成したAgシース複合体を、ダイス等によって所定の線径にまで伸線加工し、酸化物超電導素導体（単心線）を形成する。

〔多心化工程：S4〕単心線の伸線加工において形成した酸化物超電導素導体（単心線）を所定数（例えば37本、55本、または61本）Ag等の被覆材からなる被覆材パイプの内部に集合し、封入を行った後、ダイス等により所定の線径にまで伸線加工して、酸化物超電導素線材（多心線）5を形成する。該酸化物超電導素線材5は、図3に示すように、断面略円形とされ、その内部に超電導素導体4'が複数配される。

〔気体放出熱処理工程：SA〕上記酸化物超電導素線材5は、図4に示すように、例えば熱処理ドラム6に巻回状態とし、該熱処理ドラム6を電気炉7内部に収容することにより酸化物超電導素線5の熱処理を行い、酸化物超電導素導体の原料粉末の圧密体から発生する気体を放出させる。この気体放出熱処理工程における処理条件のうち、温度条件が、 $780^{\circ}\text{C}\sim 820^{\circ}\text{C}$ の範囲に設定され、処理時間が1時間～50時間の範囲に設定されることが好ましい。ここで、温度条件が 780°C 以下の場合には、Bi2223相が生成されるのに必要なBi2212相で示される前駆体が生成されない。また、 820°C 以上の場合には、Bi2223相が熱処理工程の前段階で生成してしまうという問題が生じ、熱処理工程→圧延工程でBi2223相の結晶粒が成長するのを抑制してしまう。従って、上記の温度範囲に設定されることが好ましい。また、 $780^{\circ}\text{C}\sim 820^{\circ}\text{C}$ の温度範囲は、Bi2212相が安定な温度領域であるため、上記の処理時間に設定されることが好ましい。

〔圧延熱処理反復工程：S5、S6〕酸化物超電導素線材5を、図5に示すように、圧延ロール8、8と送り出しロール9Aおよび巻き取りロール9B等とによりロール圧延等の圧延加工を行って、図2に示すように、テープ状の酸化物超電導素線材（テープ材）1に成形する。

（圧延工程：S5）

次に、該酸化物超電導素線材（テープ材）1を、例えば熱

処理ドラム6に巻回状態とし、該熱処理ドラム6を電気炉7内部に収容することにより、図6に示すように、温度条件を、Bi2223相が安定で成長しやすくするために、825℃～840℃の範囲とし、処理時間を、Bi2223相の結晶粒の成長反応が進行しやすくするために、10時間～200時間の範囲に設定して熱処理を行う。(熱処理工程:S6)更に、この圧延工程S5および熱処理工程S6を複数回繰り返して所定寸法の酸化物超電導線材1を形成する

〔成形工程:S7〕必要に応じ、コイル状その他の所定形状に成形する。

【0011】上述のような酸化物超電導線材の製造方法によれば、前記気体放出熱処理工程SAが、多心化工程S4と圧延熱処理反復工程S5、S6との間に行われ、前記気体放出熱処理工程SAにおける温度条件が、圧延熱処理反復工程S6における温度条件より低く設定され、かつ、処理時間が、圧延熱処理反復工程S6における処理時間の半分程度に設定される。その結果、酸化物超電導線材(多心線)5の断面形状が略円形とされているので、熱処理時にガスが放出されて、この発生するガスにより膨らみが生じてしまうことがない。また、気体放出熱処理工程SAの後に圧延熱処理反復工程S6を行い、発生ガスによる膨みがないために、圧延熱処理反復工程時にテープ面に平行な向き以外の方向に成長する結晶粒の数が減少するため、酸化物超電導物質における結晶粒の配向性が均一となる。

【0012】

【実施例】以下、本発明を、実施例および比較例により、具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

(実施例1) Bi₂O₃、PbO、SrCO₃、CaCO₃、CuO、を、Bi:Pb:Sr:Ca:Cuの混合比が1.8:0.4:2.0:2.2:3.0となるように混合し、800℃の温度条件においておこなう熱処理(仮焼き)と該仮焼きした後における粉碎とを複数回繰り返して、原料粉末を得た。この原料粉末をCIP

(冷間静水圧プレス)成形により円筒状として、外径13mm、内径8mmのAgパイプ内部に充填して封入し、Ag複合体を得た。このAg複合体をダイス等によって線径2.0mmにまで伸線加工して単心線を形成し、この単心線を、外径21mm、内径18.5mmのAgパイプの内部に55本集合して、充填、封入を行った後、ダイス等により線径2.0mmにまで伸線加工して、多心線を得た。

【0013】この多心線を、電気炉7内にて、温度条件が780℃、処理時間が5時間としたものに対して、気体放出熱処理を行う。この多心線を、ロール圧延により圧延加工して得られた、幅4.0mm、厚さ0.30mmのテープ材に、温度条件が830℃、処理時間が100時間として熱処理を行う。次に、該テープ材を、ロー

ル圧延により圧延加工して得られた、幅4.3mm、厚さ0.25mmのテープ材に、温度条件が830℃、処理時間が100時間として熱処理を行う。次に、該テープ材を、ロール圧延により圧延加工して得られた、幅4.6mm、厚さ0.20mmのテープ材に、温度条件が830℃、処理時間が100時間として熱処理を行った後、切断して幅4.6mm、厚さ0.20mm、長さ40mmの酸化物超電導線材を得た。

【0014】(実施例2) 実施例1と同様にして多心線を加工し、温度条件が800℃、処理時間が5時間としたものを、気体放出熱処理を行い、その後、実施例1と同様の工程を経て酸化物超電導線材を得た。

【0015】(実施例3) 実施例1と同様にして多心線を加工し、温度条件が820℃、処理時間が5時間としたものを、気体放出熱処理を行い、その後、実施例1と同様の工程を経て酸化物超電導線材を得た。

【0016】(比較例1) 上記実施例と同様にして、多心線を作製した。次いで、作製した多心線を、ロール圧延により圧延加工して得られた、幅4.0mm、厚さ0.30mmのテープ材に、温度条件が830℃、処理時間が100時間として熱処理を行う。次に、該テープ材を、ロール圧延により圧延加工して得られた、幅4.6mm、厚さ0.20mmのテープ材に、温度条件が830℃、処理時間が100時間として熱処理を行った後、切断して幅4.6mm、厚さ0.20mm、長さ40mmの酸化物超電導線材を得た。

【0017】(比較例2) 実施例1と同様にして多心線を加工し、温度条件が830℃、処理時間が5時間としたものを、気体放出熱処理を行い、その後、実施例1と同様の工程を経て酸化物超電導線材を得た。

【0018】(比較例3) 実施例1と同様にして多心線を加工し、温度条件が840℃、処理時間が5時間としたものを、気体放出熱処理を行い、その後、実施例1と同様の工程を経て酸化物超電導線材を得た。

【0019】上記実施例で得られた超電導線材と、比較例で得られた超電導線材において、以下の条件で測定実験を行った。

外部磁場: 0 T

温度: 77.3 K

実施例1における酸化物超電導線材の臨界電流密度: 10000 A/cm²

実施例2における酸化物超電導線材の臨界電流密度: 12000 A/cm²

実施例3における酸化物超電導線材の臨界電流密度: 10000 A/cm²

比較例1における酸化物超電導線材の臨界電流密度: 5000 A/cm²

比較例 2 における酸化物超電導線材の臨界電流密度：4
0 0 0 A / c m²

比較例 3 における酸化物超電導線材の臨界電流密度：3
0 0 0 A / c m²

この結果、気体放出熱処理を、圧延熱処理反復過程にお
ける熱処理よりも低い温度範囲で行った場合には、酸化
物超電導線材の臨界電流密度が 2 倍程度に高くなること
が測定された。

【 0 0 2 0 】

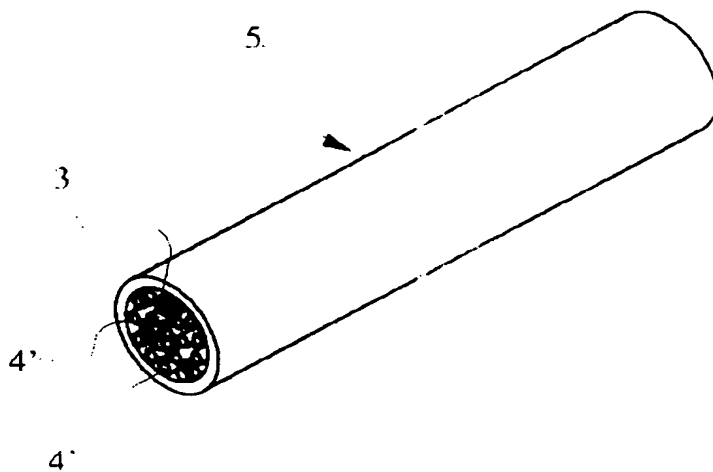
【発明の効果】本発明の酸化物超電導線材の製造方法に
よれば、以下の効果を奏する。

(1) 酸化物超電導素線材 (多心線) を形成した後に、
圧延加工と熱処理とを反復して所定寸法の酸化物超電導
線材を形成する際に、多心化工程と圧延熱処理反復工程
との間において、酸化物超電導素線材に対して気体放出
熱処理工程を行うことにより、多心の酸化物超電導素線
材から発生するガスを放出させるため、熱処理の際に生
じる膨らみ等の変形を防止することができる。

(2) ガス放出を原因とする膨らみの変形の防止によ
り、超電導導体の連続性が確保され、酸化物超電導線材
の長さ方向の断線の発生を防止することができる。

(3) 上記、および、気体放出熱処理工程において、温
度条件が、圧延熱処理反復工程における温度条件より低
く設定されることにより、ガス放出時には、B i 2 2 2
3 相の生成と粒成長が起こらず、圧延熱処理反復工程時
にテープ面に平行な向き以外の方向に成長する結晶粒の
数が減少するため、酸化物超電導物質における結晶粒の
配向性が均一となり、超電導特性の低下を防止すること

【図 3】



ができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る酸化物超電導線材の製造方法の
一実施形態を示すフローチャートである。

【図 2】 本発明に係る酸化物超電導線材の製造方法の
一実施形態による酸化物超電導線材を示す斜視図 (a)
およびその断面拡大図 (b) である。

【図 3】 本発明に係る酸化物超電導線材の製造方法の
一実施形態による酸化物超電導丸線材 (多心線) を示す
斜視図である。

【図 4】 本発明に係る酸化物超電導線材の製造方法の
一実施形態における気体放出熱処理工程を示す模式図で
ある。

【図 5】 本発明に係る酸化物超電導線材の製造方法の一
実施形態における圧延工程 (a) および熱処理工程
(b) を示す模式図である。

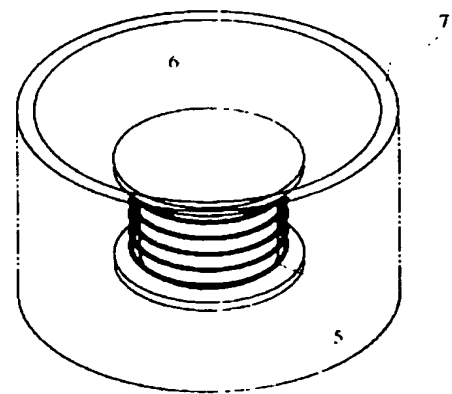
【図 6】 本発明に係る酸化物超電導線材の製造方法の
一実施形態における圧延工程 (a) および熱処理工程
(b) を示す模式図である。

【図 7】 従来の酸化物超電導線材の製造方法の一実施
形態を示すフローチャートである。

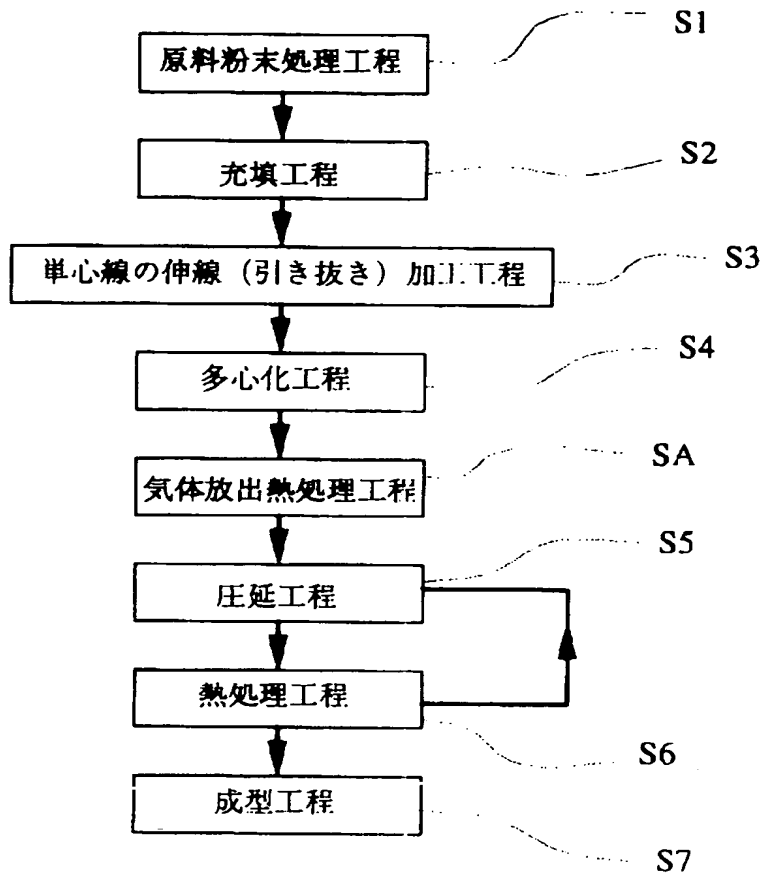
【符号の説明】

1 … 酸化物超電導線材, 2 … 超電導コア, 3 … シース,
4 … 超電導導体, 4' … 超電導素導体, 5 … 酸化物超電
導素線材 (多心線), 6 … 熱処理ドラム, 7 … 電気炉,
8 … 圧延ロール, 9 A … 送り出しロール, 9 B … 巻き取
りロール

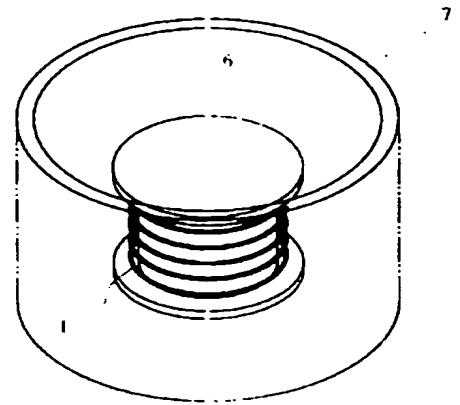
【図 4】



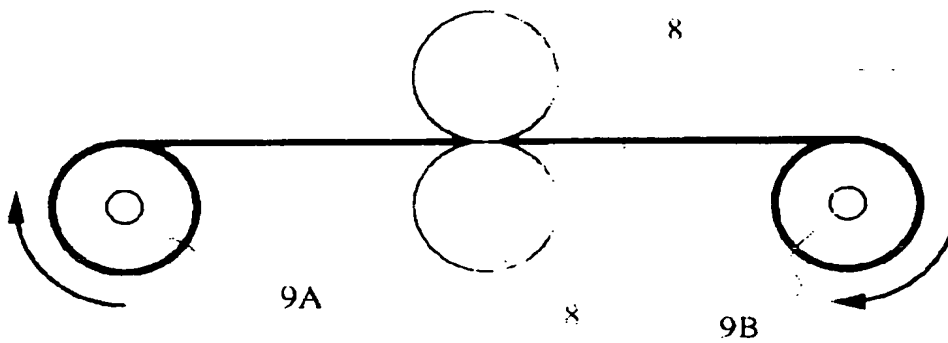
【図 1】



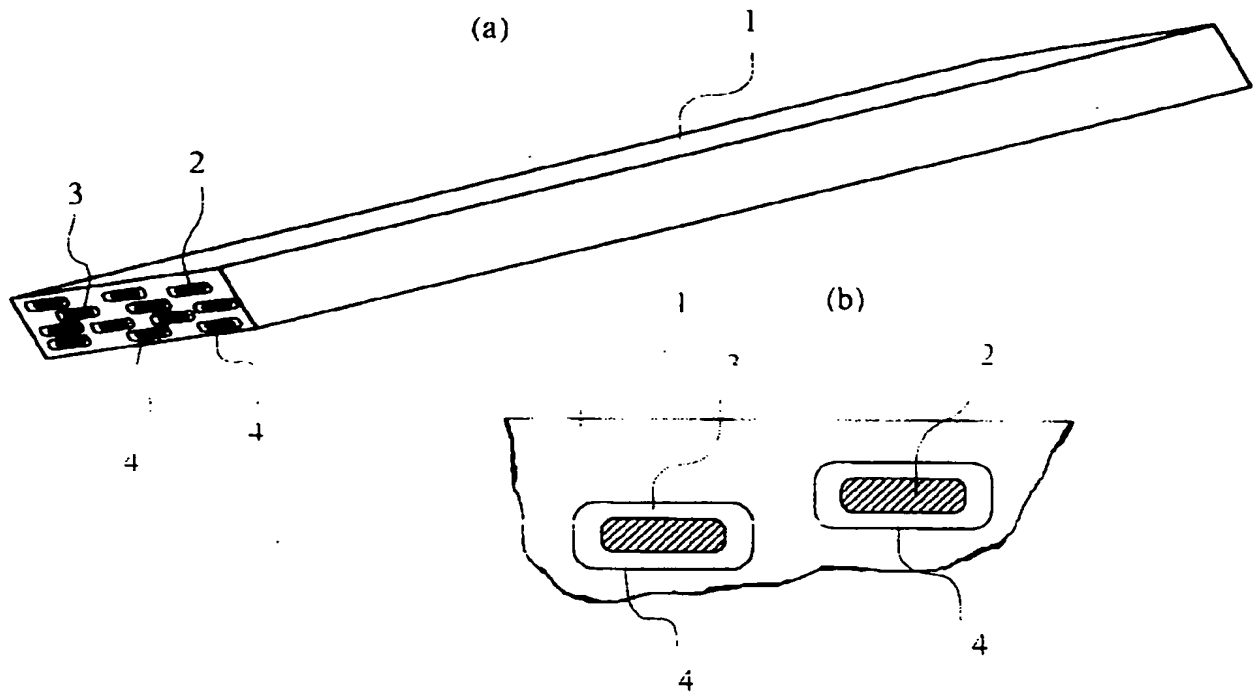
【図 6】



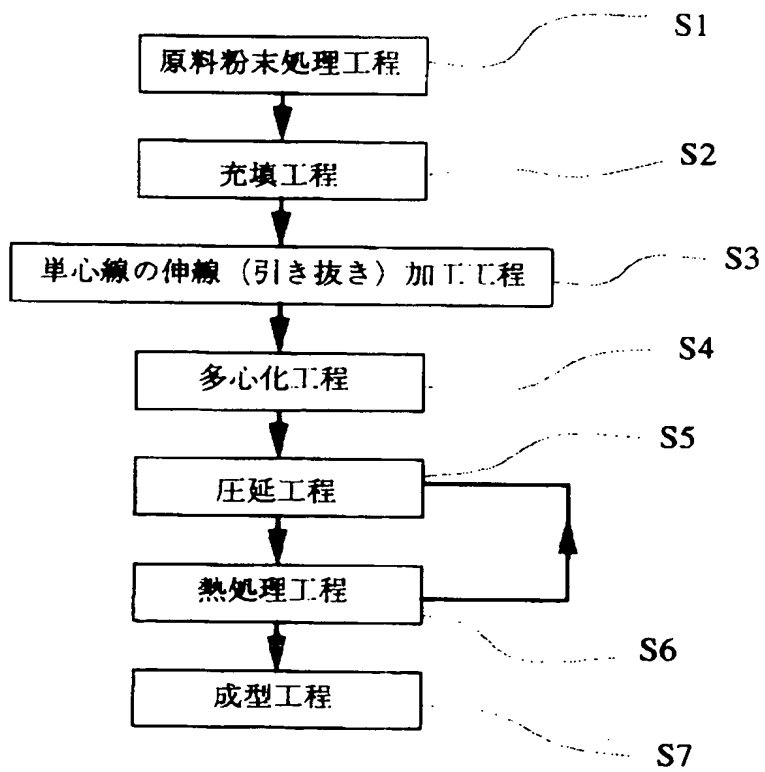
【図 5】



【図 2】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 隆
東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会
社フジクラ内